

⑩ 日本国特許庁(JP)
⑩ 公表特許公報(A)

⑩ 特許出願公表
平5-505845

⑩ 公表 平成5年(1993)8月26日

⑩ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求	予備審査請求 有	部門(区分) 3(3)
C 09 D 5/00 123/28 183/08	P P F P F A P M U	6904-4 J 7107-4 J 8319-4 J			

(全 8 頁)

④ 発明の名称 コーティング組成物

⑥ 特 願 平3-506950
⑥ 出 願 平3(1991)3月26日

⑥ 翻訳文提出日 平4(1992)9月25日
⑥ 国際出願 PCT/GB91/00454
⑥ 国際公開番号 WO91/14747
⑥ 国際公開日 平3(1991)10月3日

優先権主張 ⑥ 1990年3月27日 ⑥ イギリス(GB) ⑥ 9006840.4

④ 発 明 者 ブルックス, ロドニー ラルフ イギリス国, タイン アンド ウェア エヌイー16 5ワイユー,
ゲイトシエード, ウイツクハム, フェルサイド パーク, オークハ
ム アベニュー 3

④ 出 願 人 コートールズ コーティングス イギリス国, ロンドン ダブリュ1エー 2ビービー, ジョージ
(ホールディングス) リミ ストリート 50
テイド

④ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

④ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES
(広域特許), FI, FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広
域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

1. 室温硬化性シリコンゴムコーティングの接着を促進するた
めの基材へ塗布するプライマー組成物であって、

(A) (I) 下式



(上式中、基Rは同一でも相異なってもよく、1~12個の炭素
原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、
R¹は2~4個の炭素原子を有するアルキレン基又は3~8個の炭
素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、R²は水素又は1級
アミン基を末端に有する2~4個の炭素原子のアルキレン基であり、
そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

(H) 式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4~12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭
化水素基であり、基Bは同一でも相異なってもよく、1~4個
の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてaは0もしくは1で
ある)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III) 式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2~60である)

のα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物
であるアミノシラン材料、

(B) 塩素化ポリオレフィン、及び

(C) 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン

を含むプライマー組成物。

2. 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)がケイイミノキ
シラン硬化剤と共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオル
ガノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマ
ー組成物。

3. 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)がアシルオキシ
シラン硬化剤と共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオルガ
ノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマ
ー組成物。

4. 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)がアルコキシシ
ラン硬化剤と共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオルガ
ノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマ
ー組成物。

5. 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)が珪素結合加水
分解性基を末端に有するポリジオルガノシロキサンであることを特
徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

6. 珪素結合加水分解性基がケイイミノキシ、アシルオキシ又は
アミン基であることを特徴とする、請求項5記載のプライマー組
成物。

7. 塩素化ポリオレフィン(B)が17~40重量%の塩素含量を有
することを特徴とする、請求項1~6のいずれか記載のプライマ
ー組成物。

8. 塩素化ポリオレフィン(B)を基準として1~100重量%の
量の他の塩素化炭化水素樹脂を含むことを特徴とする、請求項1~
7のいずれか記載のプライマー組成物。

9. アミノシラン材料(A)が組成物中に存在する塩素化ポリオ
レフィン(B)及び他の塩素化炭化水素樹脂を基準として1~20重

量%で用いられることを特徴とする、請求項1～8のいずれか記載のプライマー組成物。

10. 組成物中に存在する塩素化ポリオレフィン(B)及び他の塩素化炭化水素樹脂に対する重塩酸化性ポリジオルガノシロキサン(C)の重量比が1:1～50:1であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか記載のプライマー組成物。

11. 原料が組成物中に分散されていることを特徴とする、請求項1～10のいずれか記載のプライマー組成物。

12. (A)(I)下式



(上式中、基Rは同一でも相異なってもよく、1～12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、R'は2～4個の炭素原子を有するアルキレン基又は2～8個の炭素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、R'は水素又は1級アミン基を末端に有する2～4個の炭素原子のアルキレン基であり、そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

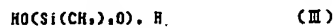
(II)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4～12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭化水素基であり、基Bは同一でも相異なってもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてaは0もしくは1である)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2～60である)

を特徴とする、請求項12記載の方法。

18. 重塩酸化性シリコンゴムにより基材をコートする方法であって、基材を請求項1～11のいずれか記載のプライマー組成物でコートし、前記プライマー組成物上に重塩酸化性シリコンゴム組成物を塗布することを特徴とする方法。

17. プライマー組成物が請求項2～4のいずれかに記載のものであり、重塩酸化性シリコンゴム組成物がプライマー組成物に用いたものと同じタイプの硬化剤と共に用いられる α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項16記載の方法。

18. プライマー組成物が請求項5又は6に記載のものであり、重塩酸化性シリコンゴム組成物が重塩酸化性ポリジオルガノシロキサン(C)におけるものと同じタイプの酸素結合加水分解性基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項16記載の方法。

の α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料、及び

(B) 塩素化ポリオレフィン、を

(C) 重塩酸化性ポリジオルガノシロキサン

と混合する、プライマー組成物の製造法。

13. 非反応性ポリジオルガノシロキサンオイルに原料を分散させ、そしてアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び重塩酸化性ポリジオルガノシロキサン(C)を混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、ポリジオルガノシロキサンオイルに原料を分散させる前記工程を原料がアミノシラン材料(A)又は重塩酸化性ポリジオルガノシロキサン(C)と接触する前に行うことを特徴とする、請求項12記載の方法。

14. 液体ヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンに原料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び重塩酸化性ポリジオルガノシロキサン(C)と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリジオルガノシロキサンに原料を分散させる前記工程を原料がアミノシラン材料(A)又は重塩酸化性ポリジオルガノシロキサン(C)の一部を形成する酸素結合加水分解性基を含む材料もしくは硬化剤と接触する前に行うことを特徴とする、請求項12記載の方法。

15. 液体ヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンに原料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び液体ヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンと共に重塩酸化性ポリジオルガノシロキサン(C)を形成する硬化剤と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリジオルガノシロキサンに原料を分散させる前記工程を原料がアミノシラン材料(A)又は前記硬化剤と接触する前に行うことを特

明細書

コーティング組成物

発明の分野

本発明は、重塩酸化性(RTV)シリコンゴムコーティングの接着を促進するため基材に用いるプライマー組成物に関する。

RTVシリコンゴムコーティングは、画及び甲殻動物のような水生生物の付着を防ぐため、水中表面、例えば船体、発電所の冷却水取入口及び排出口、養魚設備、並びに石油産出プラットフォームの水中及び飛沫領域に塗布される。

発明の背景

シリコンゴム防汚コーティングは、例えばGB-A-1307001、GB-A-1470465、GB-A-1581727、GB-A-2141438、EP-A-16185及びUS-A-3702778に記載されている。RTVシリコンゴムコーティングは、例えば船の上部構造及び上甲板上の水の付着を防ぐコーティングとしても提案された。

そのようなRTVシリコンゴムコーティングの使用における問題は、それを基材によく付着させることが困難であることである。この問題は、市製基地上のクラッドとしてRTVシリコンゴムを塗布することを提案しているEP-A-16185に記載されている。

重塩酸化性シリコンゴム防汚に対し種々のプライマー組成物が提案された。US-A-3702778は架橋性シリコンペーストを提案している。EP-A-89068は不飽和炭化水素基を含むシランとエポキシシランの混合物を提案している。JP-A-53-137231、JP-A-53-137233及びJP-A-53-137234は、ポリウレタン、天然ゴム、クロロレンもしくはネオプレンゴム又はブチラール/シリコンゴムのようなエラス

トマー材料を包蔵しており、EP-A-323906 及び EP-A-329375 はアミノシランを含むシリコン樹脂を包蔵している。

US-A-4070421は、ポリオレフィン表面上のコーティングの改良を改良するためのプライマーとして塩素化ポリエチレンの採用を記載している。

発明の要旨

RTVシリコンゴムコーティングの改良を促進するため基材に用いる本発明に係るプライマー組成物は、

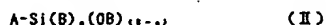
(A)(I)下式



(上式中、 R^1 は同一でも相異なっているもよく、1～12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、 R^2 は2～4個の炭素原子を有するアルキレン基又は8～8個の炭素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、 R^3 は水素又は1級アミノ基を末端に有する2～4個の炭素原子のアルキレン基であり、そして x は2もしくは3である)

の1級アミノ官能性シラン、又は

(II)式(I)の1級アミノ官能性シランと下式



(上式中、Aは4～12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭化水素基であり、 B は同一でも相異なっているもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして a は0もしくは1である)

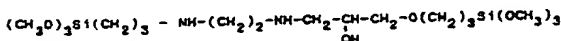
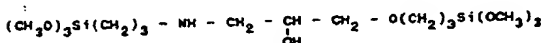
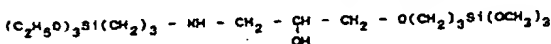
のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III)式(I)の1級アミノ官能性シランと下式



(上式中、 y は2～60である)

エポキシ官能性シラン(II)は例えば30グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドオキシプロピルジエトキシメトキシシラン、2-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン又は2-(3,4-エポキシ-4-メチルシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである。好ましい1級アミノ官能性シラン(I)とエポキシ官能性シラン(II)の反応生成物は



である。

アミノシラン(I)及びエポキシシラン(II)は、20～80℃において、好ましくは(II)のエポキシ基あたり0.4～1.2個のアミノシラン(I)の1級アミノ基を用いて反応される。

また、1級アミノ官能性シラン(I)の全て又は一部を1級アミノ官能性シラン(I)と α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン(III)の反応生成物にかえてもよい。(I)及び(III)は(III)のシラノール基あたり0.4～1.2個のアミノシラン(I)のアルコキシ基を用いて反応される。

塩素化ポリオレフィン(B)は好ましくは5,000～50,000の分子量及び15～75%、最も好ましくは17～40%の塩素含量を有する。塩素化ポリオレフィンは市販入手可能である。これはペルオキシド触媒の存在下でポリオレフィンを塩素で処理することにより製造され

る α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料。

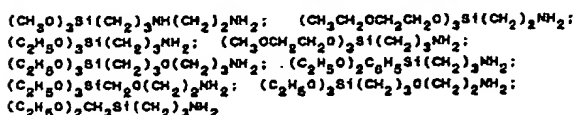
(B) 塩素化ポリオレフィン、及び

(C) 直鎖型塩素化ポリジオルガノシロキサン

を含む。

詳細な説明

式(I)の1級アミノ官能性シランにおいて、 R^1 は好ましくはアルキル、例えばメチル、エチル、ヘキシルもしくはオクチル、アリール、例えばフェニル又はアルアルキル、例えばベンジルである。アルキレン R^2 は好ましくは $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ もしくはメチルジエトリメチレンであるか又は $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ もしくは $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ である。 R^3 は好ましくは水素又は $-CH_2CH_2NH_2$ である。最も近いヘテロ原子から少なくとも2個の炭素原子により R 及び R^1 においてエーテル酸素原子を分離することが好ましい。式(I)の1級アミノ官能性シランの例は



である。所望により、2個以上の1級アミノ官能性シラン(I)の混合物を用いてもよい。

1級アミノ官能性シラン(I)は好ましくはそれ自体プライマー組成物に用いられる。しかし、全てまたは一部を1級アミノ官能性シラン(I)とエポキシ官能性シラン(II)の反応生成物にかえてもよい。エポキシ官能性シラン(II)の R^1 は好ましくはグリシドオキシ置換アルキル基、例えば3-グリシドオキシプロピルである。

塩素化反応は好ましくはポリオレフィン出発材料用の溶媒中で行われる。ポリオレフィンは好ましくはポリエチレン又はポリプロピレンのようなポリ(α -オレフィン)である。ポリオレフィンは最もしくは低密度、非晶質もしくは結晶質であってよい。これは2個以上のオレフィン、好ましくは α -オレフィンのコポリマーであってよい。好適な塩素化ポリオレフィンは、例えばUS-A-3561985及びUS-A-4070421に記載されている。

塩素化ポリオレフィン(B)は他の塩素化炭化水素樹脂、例えば塩素化ポリチレン樹脂又は塩素化ポリステレンと共に用いてよい。ポリステレンは好ましくは低分子量(5000未満)である。そのような塩素化炭化水素樹脂は好ましくは塩素化ポリオレフィンと同様の塩素化度を有する。塩素化炭化水素樹脂は例えば塩素化ポリオレフィン(B)を基準として1～100重量%の量で用いられる。

アミノシラン材料(A)は塩素化炭化材料(塩素化ポリオレフィン(B)と他の塩素化炭化水素樹脂)を基準として0.1～50重量%、最も好ましくは1～20重量%で用いられる。

直鎖型塩素化ポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは25℃において700～1,000,000Pasの粘度を有するポリジオルガノシロキサンである。これは好ましくは塩素結合ヒドロキシル基、例えば α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサン、又は塩素結合加水分解性基、例えば塩素結合加水分解性基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを含む。より好ましくは、これは式 $-R^4-SiO-$ (式中、 R^4 は同一でも相異なっているもよく、1～10個の炭素原子を有する炭化水素基を有する)のジオルガノシロキシユニットを繰り返すことにより形成される。 R^4 の少なくとも50%がメチル基であることが好ましい。ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンは、式 R^4-SiO_2 のモノオルガノシロキシ基及び/又は式 SiO_2 のシロキシ基を

ジオルガノシロキシ基 R^1 , SiOの数に対し2%の最大比で含んでよい。

ジ及びモノオルガノシロキシユニット内の R^1 で表される炭化水素基は好適には、アルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、2-エチルヘキシルもしくは n -オクチル、4~8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシルもしくはメチルシクロヘキシル、2~4個の炭素原子を有するアルケニル基、例えばビニル、アリルもしくはブテン-2-イル、及び8~8個の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル、トリルもしくはキシリルより選ばれる。

R^1 , SiOで表される基の好ましい例として、以下の式が示される。

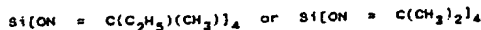


好適な α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの1つの例は、商標48V 3500としてRhône Poulencより販売されているものである。

α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、例えばFR-A-1134005, FR-A-1198748及びFR-A-1226745に記載された公知の方法により容易に製造される。ポリジオルガノシロキサンは好ましくは、例えばUS-A-4358118に記載の脱酸法により、使用前に揮発性副生成物より分離される。

好ましい α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、式(C H_6) $_2$ SiOの連続基からなり、又は例えば(C H_5) $_2$ SiOユニットの形状でフェニル基として基 R^1 を10モル%以下、例えば2~10モル%含む。

α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、通常硬化剤、例えば分子あたり少なくとも2個の珪素結合加水分解性基を含む化

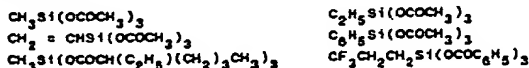


アシルオキシ硬化剤は、例えば下式



(上式中、 R^1 は上記基 R^1 と同じ規定であり、 R^1 は、例えば8個以下の炭素原子を有し、脂肪族不飽和を含まない一価炭化水素基であり、そして a は0又は1である)

を有する。基 R^1 は例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチルもしくは n -ヘキシルのようなアルキル、シクロペンチルもしくはシクロヘキシルのようなシクロアルキル、又はフェニル、トリルもしくはキシリルのようなアリールである。アシルオキシシラン硬化剤の例は



である。

アシルオキシシラン硬化剤は、例えば α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを基準として2~20重量%で用いられる。

アルコキシシラン硬化剤は、例えばテトラエチルオルトシリケートのようなテトラアルキルオルトシリケート(テトラアルコキシシラン)、又はメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランもしくはメチルトリエトキシシランのようなアルキルトリアルコキシシランである。テトラエチルオルトシリケートのようなアルコキシシラン硬化剤は水硬化性ポリジオルガノシロキサンへの使用に特に好ましい。

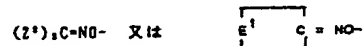
膜表面をコーティングする際は通常大気水分が存在するため、重水硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)は水硬化性であってよい。

合物と共に用いられる。好適な硬化剤の例は、ケイイミノオキシシラン、アシルオキシシラン及びアルコキシシラン、テトラアルキルチタネート及びアルミニウムアルコラートである。

ケイイミノキシシラン硬化剤は好ましくは分子あたり少なくとも2個の珪素結合加水分解性ケイイミノキシ基を含む。そのような硬化剤は好ましくは α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの100部あたり1~18重量部で用いられる。ケイイミノキシシラン硬化剤は下式



(上式中、 Y^1 は1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、ハロゲンもしくはシアノで置換していてもよく、 Z^1 は下式

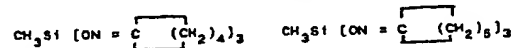
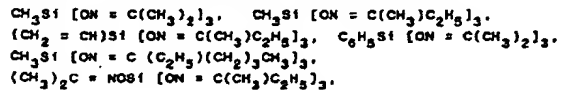


の加水分解性基を表し、ここで基 Z^1 は同一でも相異なっているてもよく、 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素基を表し、 E^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキレン基を表し、基 Z^1 は同一でも相異なっているてもよく、そして f は0又は1を表す)

を有する。

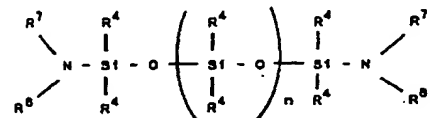
基 Y^1 の例はジオルガノシロキシユニットの基 R^1 の例として示したものである。

ケイイミノシラン硬化剤の例は、下式のものである。



水硬化性ポリジオルガノシロキサンは、例えば加水分解性末端基を有する。珪素結合加水分解性基を含むポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは、 α , ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンを分子あたり少なくとも2個の珪素結合加水分解性基を含む化合物と化合することにより形成される。このタイプの好適な化合物の例は、硬化剤として上記したケイイミノキシシラン及びアシルオキシシラン、例えばメチルトリアセトキシシランであり、これは珪素結合加水分解性ケイイミノキシもしくはアシルオキシ基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを形成する。 α , ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンの珪素結合ヒドロキシ基と前記化合物の珪素結合加水分解性基の間の反応は通常、ポリジオルガノシロキサン(C)が珪素結合ヒドロキシ基を少なくとも一部末端に有するようにこれらの材料を混合し行われる。

珪素結合加水分解性基を末端に有する他のポリジオルガノシロキサン(C)はアミン末端ポリジオルガノシロキサン、例えば下式



(上式中、 R^4 は前記規定と同じであり、 n はポリジオルガノシロキサンが25℃において700~1,000,000mPasの粘度を有するような整数であり、 R^7 及び R^6 は各々水素又は1~10個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表す)

の α , ω -ジアミノポリジオルガノシロキサンである。最も好ましくは、 R^7 は水素を表し、 R^6 は2~8個の炭素原子を有するアルキル基、例えばエチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチルもし

くはsec-ブチル(ブチ-2-イル)を収す。アミン系シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

反応性シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

プライマー組成物はシリコキシオルガノシリコキシンの反応性シリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

プライマー組成物はシリコキシオルガノシリコキシンの反応性シリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

シリコキシオルガノシリコキシンの例はシリガン500及びシリガン501Jとして販売されている。

リコーンゴム組成物は非反応性液体有機炭化水素、例えばホワイトオイル、低分子量ポリブテンもしくは石油又は液体パラフィン／石油混合物のような潤滑性油を含んでよい。そのような非反応性液体有機炭化水素は好ましくはプライマー組成物に存在しない。

プライマー組成物は必須の成分 (A)、(B) 及び (C) のいずれかが存在しないで形成されるよりも大きな程度に基材への R T V シリコーンゴムの接合を改良する。アミノシラン材料 (A) 及び炭素化ポリオレフィン (B) は R T V シリコーンゴムへの及び有機珪素基材へのプライマーの強力な接合を確保する。しかし、アミノシラン材料 (A)、炭素化ポリオレフィン (B) 及び樹脂を含む組成物を多くの有機珪素基材に塗布した場合に基材により早く吸収され、すぐに塗布しない限り、その被塗布される R T V シリコーンゴムコーティングの接合が弱くなることを発見した。高度酸化性ポリジオルガノシロキサン (C) はプライマー組成物が基材に吸収される傾向を抑え、より長い期間、例えば数週間以上、R T V シリコーンゴム組成物が良好な接合を形成されることを可能にする。

本発明に係るプライマー組成物は、高度化ポリオレフィンを含まない組成物よりも、多くの基材、例えばネオプレン、クロロプレンもしくは炭化水素ゴムへの強い接合を有する。高度酸化性ポリジオルガノシロキサンとアミノシラン材料の固形な組合せが良好な接合を与えるエポキシ樹脂のようなものを含むすべての基材に、高度化ポリオレフィンは耐水浸透に対する耐性を改良し、耐水中で18ヶ月以上浸漬後でさえ基材へのプライマー組成物の及びプライマー組成物への R T V シリコーンゴムトップコートの良好な接合が得られる。

以下の実施例により本発明をさらに説明する。ここで部及びパーセントは重量基準である。

例 1

オイル及び10.6部のメチルイソアミルケトン溶液中に溶解することにより分散させた。得られる原料分散体をケトイミノオキシンを基剤に有する36.4部の高度酸化性ポリジメチルシロキサン、8.3部の例1に記述の高度化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液及び8.2部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエポキシ樹脂、ネオプレンゴム及びウレタンゴム基材に塗布した。これらのサンプルを16〜48時間後に例1の R T V シリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を耐水中に浸漬した。プライマー組成物と基材の間の接合、及び R T V シリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の接合は耐水中に16ヶ月浸漬後も強いままであった。

例 2

28.1部の原料及び充填剤（二酸化チタン、バライト、ヒュームドシリカ及びブラック酸化鉄）を0.5部の凝固助剤を含む11.5部の液体ヒドロキシル基化ポリジメチルシロキサン及び11.4部のメチルイソアミルケトン中に溶解することにより分散させた。得られる原料分散体を7.6部の例1に記述の高度化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液、30.8部のケトイミノオキシンを基剤に有する高度酸化性ポリジメチルシロキサン、0.03部のジブチルジラウレート及び10.0部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエポキシ樹脂、アルミニウム、ウレタンゴム、ネオプレンゴム、ポリスチレン／ポリブタジエンブロックコポリマーゴム及びポリスチレン／ポリ（エチレン－ブチレン）ブロックコポリマーゴムの基材に塗布した。基材は例1に記述のよ

高度化ポリエチレン（組成重量22%）のキシレン中の44%溶液25部を2部のN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランと混合し、73部のキシレンで希釈した。

14部の得られる組成物を61部の高度酸化性ポリジオルガノシロキサン組成物及び25部のメチルイソアミルケトン溶液と混合した。高度酸化性ポリジオルガノシロキサン組成物はケトイミノオキシシラン酸化剤と用いられる α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを含んでいた。

得られるプライマー組成物をネオプレンゴム基材、及びエポキシ樹脂、ポリウレタン、ビニル樹脂及びアルキド樹脂防止ペイントをコートした基材、及びロジン、酸化ビニルコポリマー及び酸化口をベースとする古い防汚ペイントの原料物を有する基材に塗布した。すべてにおいて、プライマー組成物のコーティングは、R T V 組成物の良好な接合を有するプライマー組成物の塗布後約10分後にケトイミノオキシシラン酸化剤及び非反応性ポリ（メチルフェニルシロキサン）オイルを含む α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンをベースとする R T V シリコーンゴム防汚組成物でオーバーコートし、そして良好な接合後24時間後に R T V 組成物でオーバーコートしてよい。

オーバーコートされた材料を耐水中に浸漬した。プライマー組成物と基材の間の接合、及び R T V シリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の接合は耐水中に18ヶ月浸漬後も強いままであった。

例 3

29.7部の原料及び充填剤（バライト、二酸化チタン、ヒュームドシリカ及びブラック酸化鉄）並びに0.1部のジブチルジラウレート酸化鉄を6.7部の非反応性メチルシロキサンポリジメチルシロキサン

のような古い防汚ペイントの原料物を有していた。これらのサンプルを16〜48時間後に例1の R T V シリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を耐水中に浸漬した。プライマー組成物と基材の間の接合、及び R T V シリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の接合は耐水中に6ヶ月浸漬後も強いままであった。

要約書

高屈加膜性シリコンゴムコーティングの接着を促進するため
基材に塗布されるプライマー組成物は、(A)アミノシラン材料、
(B)塩素化ポリオレフィン及び(C)重塩酸化性ポリジオルガノ
シロキサンを含む。アミノシラン材料(A)は1級アミン官能性シ
ラン又は1級アミン官能性シランとエポキシ官能性シランもしくは
 α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンオイルとの反応生成
物である。

特表平5-505845 (7)

国際調査報告

PCT/GB 91/00454

1. CLASSIFICATION BY SEARCHER		According to International Patent Classification (IPC) or to the Patent Classification and IPC	
Int. Cl. 5		C09D183/00	
2. FIELD SEARCHED			
Classification System			
Classification Symbols			
Int. Cl. 5	C09D	C09J	WPI, WPII, JAPS
3. DOCUMENTS RELEVANT TO THE INVENTION			
Category	Classification of Documents	Reference to Documents	Reference to Documents
Y, P	FR, A, 2536996 (RINKE-POULENC) 20 March 1990 see page 8, lines 12 - 19 see page 9, line 20; claim 1		1, 4-7, 9-12, 16-18
Y	EP, A, 287085 (WACKER) 19 October 1988 see claim 1		1, 4-7, 9-12, 16-18
A	Derwent, acc no 83-081221 (Questel Telesystems (VP [L] Derwent Publ. Ltd., London & JP57200496 (B/11 2 Fujikura Cable "QUESTEL")		1
A	EP, A, 260661 (AUSIMONT) 23 March 1988 see claims 1, 4		1
4. SUMMARY OF THE INVENTION			
The invention relates to a primer composition for the purpose of promoting the adhesion of a silicon rubber coating to a substrate. The composition comprises (A) an amino silane compound, (B) a chlorinated polyolefin and (C) a heavy metal salt of an organic silane compound.			
5. STATE OF THE ART		6. STATE OF THE ART	
The state of the art is described in the following documents:		The state of the art is described in the following documents:	
19 JUNE 1991		23. 02. 91	
EUROPEAN PATENT OFFICE		LENTZ J.C.	

国際調査報告

PCT/GB 91/00454

SA 45684

This report was prepared by the patent searchers in the patent search division of the European Patent Office. The searchers are not responsible for the accuracy of the information contained in this report. The European Patent Office is not responsible for the accuracy of the information contained in this report. 19/06/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family (number(s))	Publication date
FR-A-2636956	20-03-90	FR-A- 2637003	20-04-90
		FR-A- 2637904	20-04-90
EP-A-287085	19-10-88	DE-A- 3713126	03-11-88
		JP-A- 63278970	16-11-88
		US-A- 4833187	23-05-89
EP-A-260661	23-03-88	AU-B- 597106	24-05-90
		JP-A- 63125578	28-05-88
		US-A- 4804701	14-02-89

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 22/92

第1頁の続き

⑦発明者 ウインター, マイケル ジョン

イギリス国, タイン アンド ウェア, ニューキャッスル—アボン—
—タイン エヌイー2 1 ティーエヌ, ジェスモンド, エイケンサ
イド テラス 27, フラット 4